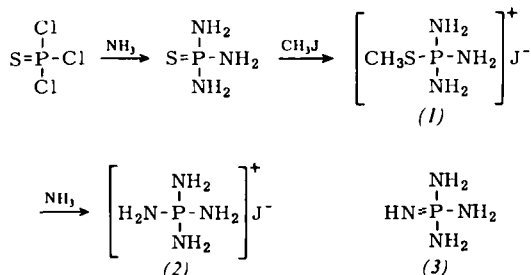
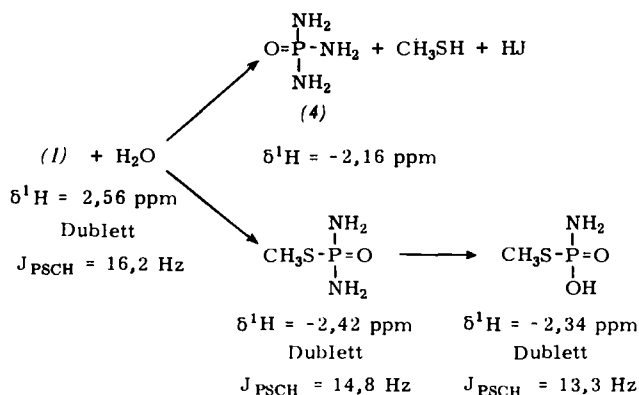


den  $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$  [6] die verbliebene Schwefelfunktion durch Alkylieren aktiviert [7] und durch schonende abermalige Ammonolyse die vierte Aminogruppe einführt.



Das aus Thiophosphorsäure-triamid und Methyljodid erhaltene (1) [8] ist außer in Anilin in organischen Solventen unlöslich. Von aliphatischen Aminen, Alkoholen und Wasser wird es im Gegensatz zum  $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$  rasch zersetzt. Die Halbwertszeit der Hydrolyse bei 0 °C wurde an einer 40-proz. Lösung in  $\text{D}_2\text{O}$   $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch zu rund 20 Minuten bestimmt. Die Hydrolyse verläuft nicht einheitlich; nur zum Teil wird dabei die Methylthiogruppe abgespalten, zum etwas geringeren Teil bleibt sie an den Phosphor gebunden. Bei Raumtemperatur ist die Hydrolyse nach wenigen Minuten vollständig.



Verschiebungen in  $\text{D}_2\text{O}$  gegen TMS als externen Standard.

Weniger rasch reagiert  $\text{NH}_3$ , spaltet aber quantitativ Methylmercaptan ab. In Methylenchlorid führt die Ammonolyse von (1) ohne eine die Substitution begleitende Kondensation glatt zu (2). Diese Verbindung ist thermisch unerwartet beständig; sie verändert sich erst ab 210 °C ohne zu schmelzen. Löslich ist sie lediglich in flüssigem Ammoniak (6 g/100 ml) und Wasser. Beim Erwärmen hydrolysiert das Kation rasch zu (4), in kaltem Wasser ist es jedoch im Gegensatz zu den Mittelgliedern [9] der Reihe  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{P}(\text{NH}_2)_{4-n}]^+$  einigermaßen haltbar. Es läßt sich daraus als Reineckat  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2$  (rosa, analysenrein) und als Tetraphenylborat  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (verunreinigt mit  $\text{NH}_4\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ) fällen. Außerdem wurde mit  $\text{BiJ}_3$  und  $\text{HgJ}_2$  aus (2) hellrotes  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{BiJ}_4$  bzw. gelbes  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{HgJ}_4$  sowie aus (1) braunes  $[\text{CH}_3\text{SP}(\text{NH}_2)_3]\text{BiJ}_4$  bzw. gelbes  $[\text{CH}_3\text{SP}(\text{NH}_2)_3]\text{HgJ}_4$  erhalten.

Bisher gelang es noch nicht, aus (2) die zugrundeliegende Base (3), das Aza-Analoge der Phosphorsäure, zu gewinnen. Als Zwischenstufe bei der Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  kommt (3) nicht in Betracht, da es offensichtlich eine stärkere Base als  $\text{NH}_3$  ist. Wohl aber könnte bei Anwendung eines extrem hohen  $\text{NH}_3/\text{PCl}_5$ -Verhältnisses sein Hydrochlorid  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  entstehen.

#### Methylthio-triaminophosphonium-jodid (1):

28 g (0,25 mol)  $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$  werden mit 45 g (0,32 mol)  $\text{CH}_3\text{J}$  und 60 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Bodenkörper wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die

Ausbeute (63 g) ist quantitativ, das Produkt analysenrein.  $\text{Fp} = 161\text{--}162^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{SH}$  [18]: 159 bis 160 °C).

#### Tetraaminophosphonium-jodid (2):

In eine intensiv gerührte Suspension von 2,00 g (1) in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird 2 Std. lang ein kräftiger  $\text{NH}_3$ -Strom geleitet. Nach Abtrennen der Lösung verbleiben 1,71 g reines (2) (Ausbeute 98 %). Unvollständig umgesetzte Produkte können durch kurzes Waschen mit bis zu 40 °C warmem Methanol gereinigt werden.

Eingegangen am 14. Dezember 1967 [Z 684]

[\*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. C. Weingand  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 16. Mitteilung über Phosphazene. — 15. Mitteilung: A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, (1968), im Druck.

[2] M. Becke-Goehring u. B. Scharf, Z. anorg. allg. Chem. 353, 320 (1967).

[3] H. Moureaux u. P. Rocquet, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 821, 829 (1936).

[4] L. F. Audrieth u. D. B. Sowerby, Chem. and Ind. 1959, 748.

[5] M. Becke-Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 90, 2072 (1957).

[6] R. Klement u. O. Koch, Chem. Ber. 87, 333 (1954).

[7] A. Schmidpeter, B. Wolf u. K. Düll, Angew. Chem. 77, 737 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 712 (1965).

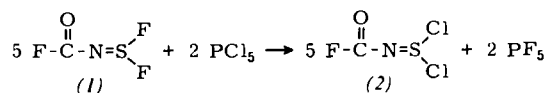
[8] H. Tolkmith, US.-Pat. 3074993, Dow Chemical Co.; Chem. Abstr. 59, 1542b (1963).

[9] S. E. Frazier u. H. H. Sisler, Inorg. Chem. 5, 925 (1966).

#### N-(Fluorformyl)iminoschwefeldichlorid und N-(Chlorformyl)iminoschwefeldichlorid

Von H. W. Roesky und R. Mews[\*]

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen [1] gelang uns die Darstellung von Iminoschwefeldichloriden  $-\text{N}=\text{SCl}_2$  aus den entsprechenden Fluorderivaten. N-(Fluorformyl)iminoschwefeldifluorid (1) [2] reagiert mit Phosphorpentachlorid bei Raumtemperatur zu N-(Fluorformyl)iminoschwefeldichlorid (2) und Phosphorpentafluorid.



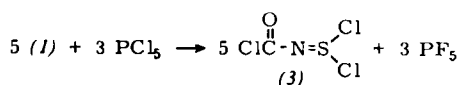
Unter Eiskühlung läßt man zu 23,1 g  $\text{PCl}_5$  langsam 33 g (1) tropfen. Danach wird 2 Std. bei 0 °C und 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Produkte werden bei Raumtemperatur im Hochvakuum abgesaugt und bei  $-80^\circ\text{C}$  (Aceton/Trockeneis) und  $-196^\circ\text{C}$  (flüssiger Stickstoff) in Kondensationsfallen aufgefangen. Der Inhalt der ( $-80^\circ\text{C}$ )-Falle (31,6 g) wird im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 25 cm lange Füllkörperkolonne fraktioniert,  $\text{Kp} = 42\text{--}44^\circ\text{C}/12\text{--}14 \text{ Torr}$ . Ausbeute: 26 g (61 %), Molekulargewicht 162 (kryoskopisch in Benzol, theoretisch: 164).

Die Verbindung (2) ist eine schwach gelbe Flüssigkeit, die mit V4A-Stahl unter Zersetzung reagiert. Mit Aluminiumtrichlorid setzt sich (1) mit geringer Ausbeute ebenfalls zu (2) um.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im NaCl- und KBr-Bereich Absorptionen bei 1800 (sst), 1240 (sst), 1120 (mit Schulter, sst), 838 (sst), 760 (sst), 655 (m), 628 (s), 590 (s), 535 (s), 495 (m), 440 (sst)  $\text{cm}^{-1}$ .

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei  $\delta_{\text{F}} = -19,8 \text{ ppm}$  gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußeren Standard.

Bei 40 bis 60 °C reagiert (1) mit  $\text{PCl}_5$  zu N-(Chlorformyl)iminoschwefeldichlorid (3).



Zu 28 g  $\text{PCl}_5$  werden langsam unter Eiskühlung 27 g (1) gegeben. Anschließend wird 12 Std. bei  $40^\circ\text{C}$  und 10 Std. bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Es entsteht eine klare Lösung, die man wie oben beschrieben aufarbeitet,  $K_p = 32^\circ\text{C}/1,5$  Torr,  $F_p = -7^\circ\text{C}$  (neigt stark zur Unterkühlung), Ausbeute: 19 g (51 %). Molekulargewicht 181 (kryoskopisch in Benzol, theoretisch: 180,5). Die Verbindung (3) ist eine gelbe Flüssigkeit. Ihr IR-Spektrum zeigt Absorptionen bei 2300 (s), 1740 (sst), 1255 (m), 1170 (sst), 947 (st), 755 (st), 670 (m), 540 (s), 425 (st)  $\text{cm}^{-1}$ . Versuchsweise werden für (2) und (3) die Schwingungen bei 1800 und 1740 den  $\nu(\text{CO})$ , bei 1240 und 1170 den  $\nu(\text{N}=\text{S})$ , bei 1120 der  $\nu(\text{CF})$ , bei 947 der  $\nu(\text{CCl})$  und bei 440 und 425  $\text{cm}^{-1}$  den  $\nu(\text{SCl})$  zugeordnet.

Eingegangen am 6. Dezember 1967 [Z 691]

[\*] Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. R. Mews  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

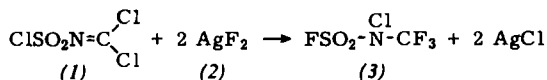
[1] X. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – IX. Mitteilung: O. Glemser, H. W. Roesky u. P. R. Heinze, Angew. Chem. 79, 723 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 710 (1967).

[2] A. F. Clifford u. C. S. Kobayashi, Inorg. Chem. 4, 571 (1965).

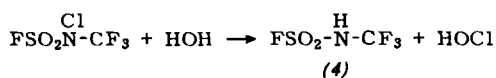
### N-Chlor-N-(trifluormethyl)-sulfonylfluoridamid<sup>[1]</sup>

Von H. W. Roesky<sup>[\*]</sup>

N-Dichlormethylen-sulfonylchloridamid (1)<sup>[2]</sup> reagiert mit Silberdifluorid (2) mit 22 % Ausbeute zu N-Chlor-N-(trifluormethyl)-sulfonylfluoridamid (3).



Die Verbindung (3) ist eine leicht gelbe Flüssigkeit von unangenehmem stechendem Geruch. Sie setzt aus wäßriger Kaliumbromid-Lösung Brom in Freiheit. Der erste Schritt der Hydrolyse besteht in der Bildung unterchloriger Säure:



Das N-Trifluormethyl-sulfonylfluoridamid (4) konnte als Tetraphenylphosphoniumsalz isoliert werden<sup>[2]</sup>.

Für (3) erhält man aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks zwischen  $-20$  und  $+15^\circ\text{C}$  die Dampfdruckgleichung

$$\log p_{\text{mm}} = (-1503/T) + 7,31.$$

Die Verdampfungswärme von (3) beträgt  $\Delta H = 6850$  cal/mol, die Trouton-Konstante ca. 22,2 cal/Grad. Aus der Dampfdruckkurve ergibt sich ein extrapolierte Siedepunkt von  $33,9^\circ\text{C}$ , während experimentell  $31-33^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup> gefunden wurden.

Die Elementaranalyse beweist die Zusammensetzung von (3). Das Massenspektrum zeigt Bruchstücke<sup>[4]</sup> bei  $m/e = 166$  ( $\text{FSO}_2\text{NCF}_3$ ), 147 ( $\text{FSO}_2\text{NCF}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{NCF}_3$ ) und 83 ( $\text{FSO}_2$  oder  $\text{NCF}_3$ ).

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von (3) ergibt für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe ein Dublett bei  $\delta_F = 61,6$  ppm und für die  $\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppe ein Quartett bei  $\delta_F = -44,8$  ppm gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußeren Standard. Das Intensitätsverhältnis ist 3:1. Die Kopplungs-

konstante  $J_{\text{FF}}$  beträgt 6,5 Hz. Im NaCl- und KBr-Bereich des IR-Spektrums treten folgende Absorptionen auf (kapillarer Film mit AgCl-Platten): 1630 s, 1595 s, 1578 s, 1480 sst, 1420 s, 1280 sst, 1250 st, 1210 sst, 1160 sst, 1090 s, 975 sst, 930 s, 810 sst, 740 s, 600 sst, 565 s, 525 s, 490  $\text{s cm}^{-1}$ <sup>[5]</sup>.

Arbeitsvorschrift:

Zu überschüssigem Silberdifluorid in einem Zweihalskolben läßt man aus einem Tropftrichter unter Rühren mit einem Magnetrührer langsam 0,2 mol (1) tropfen. Auf dem zweiten Hals des Kolbens befindet sich ein Destillieraufsatz mit Vorlagekolben, dem zwei Kondensationsfallen (mit Aceton/Trockeneis gekühlt) nachgeschaltet sind. Im Vorlagekolben und in der ersten Kondensationsfalle sammelt sich eine gelbe Flüssigkeit. Als Verunreinigungen treten  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_2\text{F}_2$  auf. Nach dem Erwärmen der ersten Falle auf Raumtemperatur werden die Flüssigkeiten vereinigt und über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne fraktionierend destilliert.

Eingegangen am 2. Januar 1968 [Z 698]

[\*] Dr. H. W. Roesky  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

[1] XII. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – XI. Mitteilung: H. W. Roesky, Inorg. nucl. Chem. Letters, im Druck.

[2] H. W. Roesky u. U. Biermann, Angew. Chem. 79, 904 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

[3] Die Fraktion von  $33-51^\circ\text{C}$  hatte nach Analyse,  $^{19}\text{F}$ -NMR- und IR-Spektrum sowie Molekulargewicht die gleiche Zusammensetzung.

[4] Das Molekülion wurde nur andeutungsweise bei  $m/e = 201$  gefunden.

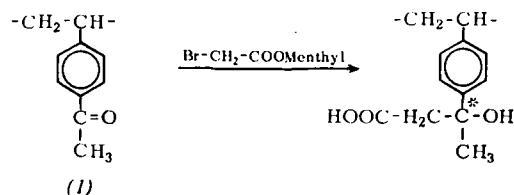
[5] s = schwach, st = stark, sst = sehr stark.

### Asymmetrische Reduktion von Polyvinylacetophenon<sup>[\*\*]</sup>

Von Rolf C. Schulz und H. Mayerhöfer<sup>[\*]</sup>

Asymmetrische Synthesen wurden bisher nur bei niedermolekularen Verbindungen beschrieben. Wir haben solche Reaktionen auf makromolekulare Stoffe angewendet, um auf diesem Wege optisch aktive Polymere zu erhalten.

Die von Reid und Turner<sup>[1]</sup> beschriebene Reformatsky-Reaktion zwischen Bromessigsäurementylester und Acetophenon wurde auf Polyvinylacetophenon (1) übertragen. Es ließ sich IR-spektroskopisch zeigen, daß die Reaktion im erwarteten Sinne ablief; weil aber nur unlösliche Polymere entstanden, konnten keine Drehwerte und optischen Ausbeuten bestimmt werden.



Da die Reduktion von (1) mit Lithiumaluminiumhydrid zu löslichem Poly(4- $\alpha$ -hydroxyäthylstyrol) (2) führt, wurde versucht, diese Reaktion sterisch zu lenken. Als Reduktionsmittel kamen Produkte aus  $\text{LiAlH}_4$  und chiralen Alkoholen<sup>[2,3]</sup> in Frage. Wir verwendeten 1,2-O-Cyclohexyldien- $\alpha$ -D-glucopyranose<sup>[2a]</sup> oder Chinin. Bei Modellreaktionen mit Acetophenon lagen die optischen Ausbeuten an 1-Phenyläthanol bei 15 % bzw. 48 %.

Wie sich spektroskopisch und aus der Elementaranalyse von Derivaten des Reduktionsproduktes (2) ergab, wurden sämtliche Ketogruppen reduziert. Aus den in Tetrahydrofuran